MANUFACTURING METHOD FOR COLOR FILTER

Patent number:

JP2003121627

Publication date:

2003-04-23

Inventor:

NONOSHITA ATSUHIRA

Applicant:

FUJI PHOTO FILM CO LTD

Classification:

- international:

G02B5/20; G02F1/1335; G03F7/40; G02B5/20;

G02F1/13; G03F7/40; (IPC1-7): G02B5/20;

G02F1/1335; G03F7/40

- european:

Application number: JP20010311530 20011009 Priority number(s): JP20010311530 20011009

Report a data error here

Abstract of JP2003121627

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method for a color filter wherein adhesive force between a second and the succeeding photosensitive resin layers and the surface of a substrate can be maintained and transfer defects of the photosensitive resin layer can be avoided, when color filters consisting of a plurality of colors are formed by transfer on one and the same substrate. SOLUTION: The manufacturing method for the color filter comprising a laminated body forming stage for obtaining a laminated body by closely sticking a photosensitive transfer material having a photosensitive resin layer on the surface of a temporary supporting body to the substrate, a peeling stage for peeling the temporary supporting body from the laminated body and an exposing and developing stage for exposing and developing the photosensitive resin layer to form a colored film on the substrate, has a surface treatment stage for subjecting the surface of the substrate to UV cleaning treatment and silane coupling agent treatment as a pre-stage of the laminated body forming stage. The manufacturing method for the color filter preferably has a surface treatment stage after an exposing and developing stage of a n-th color (n>=1) and before a laminated body forming stage of a (n+1)-th color or a (n+m)-th color (m>=2).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2003-121627 (P2003-121627A)

(43)公開日 平成15年4月23日(2003.4.23)

(51) Int.Cl.7		酸別記号	F I			テーマコード(参考)
G02B	5/20	101	G 0 2 B	5/20	101	2H048
G02F	1/1335	505	· G02F	1/1335	505	2H091
G03F	7/40	5 2 1	G03F	7/40	521	2H096

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 14 頁)

(21)出願番号	特願2001-311530(P2001-311530)	(71)出願人 000005201		
		富士写真フイルム株式会社		
(22)出願日	平成13年10月9日(2001.10.9)	神奈川県南足柄市中沼210番地		
		(72)発明者 埜下 敦平		
		静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真		
		フイルム株式会社内		
		(74)代理人 100079049		
		弁理士 中島 淳 (外3名)		
		Fターム(参考) 2H048 BA43 BA45 BA47 BA48 BA66		
		BB08 BB15 BB37 BB42		
		2H091 FA02X FA02Y FA02Z FB04		
		FC10 GA01 LA12		
		2H096 AA28 HA07 LA30		

(54) 【発明の名称】 カラーフィルタの製造方法

(57)【要約】

【課題】 同一基板上への転写により複数色からなるカラーフィルタを形成する場合に、第二色目以降の感光性 樹脂層と基板表面との密着力を保持し、感光性樹脂層の 転写不良を回避し得るカラーフィルタの製造方法を提供 する。

【解決手段】 仮支持体表面に感光性樹脂層を有する感光性転写材料を基板に密着させ積層体を得る積層体形成工程と、積層体から仮支持体を剥離する剥離工程と、感光性樹脂層を露光、現像して基板に着色膜を形成する露光現像工程とを含み、かつ前記積層体形成工程の前工程として、前記基板の表面をUV洗浄し、更にシランカップリング処理する表面処理工程を有することを特徴とするカラーフィルタの製造方法である。第 n 色目(n ≥ 1)の露光現像工程の終了後であって、第(n+1)色目あるいは第(n+m)色目(m≥2)の積層体形成工程前に表面処理工程を有する態様が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 仮支持体表面に感光性樹脂層を有する感光性転写材料を、基板の表面に、該基板の表面と前記感光性樹脂層とが接するように密着させ積層体を得る積層体形成工程と、前記積層体から前記仮支持体を剥離する剥離工程と、前記感光性樹脂層を露光及び現像して前記基板の表面に着色膜を形成する露光現像工程とを含むカラーフィルタの製造方法であって、

前記積層体形成工程の前工程として、着色膜が形成される側の前記基板の表面をUV洗浄し、更にシランカップリング処理する表面処理工程を有することを特徴とするカラーフィルタの製造方法。

【請求項2】 積層体形成工程、剥離工程及び露光現像工程の各工程を複数回繰り返して複数色からなるカラーフィルタを形成するカラーフィルタの製造方法であって、

第 n 色目(n ≧ 1)の露光現像工程の終了後であって、 第(n + 1) 色目の積層体形成工程前に表面処理工程を有 する請求項 1 に記載のカラーフィルタの製造方法。

【請求項3】 積層体形成工程、剥離工程及び露光現像 20 工程の各工程を複数回繰り返して複数色からなるカラー フィルタを形成するカラーフィルタの製造方法であっ て、

第 n 色目 (n ≥ 1) の露光現像工程の終了後であって、 第 (n + m) 色目 (m ≥ 2) の積層体形成工程前に表面処 理工程を有する請求項 1 に記載のカラーフィルタの製造 方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示装置に用 30 いられるカラーフィルタの製造方法に関し、詳しくは、特に感光性転写材料を用いた転写法によるカラーフィルタの製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】一般に、カラー画像を表示する液晶表示装置は、液晶表示装置に備えられた2枚の透明基板の一方の面にカラーフィルタが設けられて構成される。カラーフィルタは、一般に、透明基板の上に微小の間隙を介して縦横両方向に整然と展開配列された多数の着色膜(着色画素)からなる層が設けられた構成を有するもの 40である。多数の着色画素は、通常R(赤色)、G(緑色)及びB(青色)の三色のいずれかに着色され、RGBの各着色画素が一定のパターンに組み合わされてカラーフィルタを構成している。

【0003】かかるカラーフィルタの製造方法としては、各種方法が知られているが、近年、感光性樹脂シート(感光性転写材料)を用いた転写法が、精度の高いカラーフィルタを簡便に製造することができる等の理由で注目されている。例えば、この感光性樹脂シートを用いた転写法によるカラーフィルタの製造方法では、まず、

所定の色の着色材料(顔料又は染料)と感光性樹脂とか らなる感光性着色樹脂層(感光性樹脂層)を可撓性の支 持体シート (仮支持体) の上に設けた感光性樹脂シート を所定の枚数(通常は、R、G、Bの三枚)作製する。 次に、この感光性樹脂シートの1枚を、その感光性樹脂 層を加熱ロールを用いて加熱しながらその表面で透明基 板(ガラス板など)の上に貼り合わせた(例えばラミネ ートした)後、仮支持体を剥離して透明基板上に感光性 樹脂層を転写する。続いて、前記状態で、感光性樹脂層 の表面に、画素パターン部分が開口されたシート状のフ ォトマスクを介して光照射して感光性樹脂層をパターン 状に露光した後、現像処理して透明基板上に一色目の着 色画素パターンを形成する。更に、着色画素パターンが 形成された前記基板表面に、異色の感光性樹脂層を有す る感光性樹脂シートを用いて、同様にして転写、露光及 び現像を順次行うことによって、多色の着色画素パター ンを形成することができる。尚、RGBなどの多色の着 色画素間の色分離を向上させるために、最近では各画素 間に間隙を設け、感光性黒色樹脂を埋め込むこと(いわ ゆる、ブラックマトリックスの形成) が一般的に行われ

【0004】上記転写法では、透明基板上に一旦感光性樹脂シートの感光性樹脂層を転写するが、該転写時における仮支持体の剥離時に、透明基板と感光性樹脂層との密着力が低下している場合には、仮支持体側に感光性樹脂層が残ってしまうことがある。このような場合には、感光性樹脂層の層厚や表面性が損なわれたり、色濃度や色純度、透明性等に支障を来すことがある。上記のような転写時の転写不備を解消する手段として、例えば、第一色目(例えばR画素)の感光性樹脂層を転写する前に、透明基板の前処理として、該表面にシラノール基を付着させるシランカップリング処理(Sc処理)が一般に行われ、十分な密着力が得られることが知られている。

【0005】しかしながら、前記Sc処理は、第一色目 の着色画素が形成された後の、第二色目以降の感光性樹 脂層の転写にまで十分な密着力を保持することはできな い。即ち、例えば第一色目の感光性転写材料を用い、感 光性樹脂層の転写後、露光・現像処理して第一色目の着 色画素パターンを形成した際、透明基板上に現像残渣が 残存し蓄積していると、第二色目以降の感光性樹脂層の 透明基板表面への密着力が低下して均一に転写できなく なるのである。したがって、第二色目以降の感光性樹脂 層の基板への密着力を向上させる手段として、従来、基 板の表面をブラシ洗浄により現像残渣を減らしたり (特 開平6-258514号公報)、現像後の、基板表面に 残存した現像液の除去や、形成された着色画素パターン の硬化、基板との密着性強化などの目的で施されるポス トベーク時の炉内条件を最適化する等が行われてきた。 【0006】しかし、上記のような手段では、例えば製

2

造ラインの休止や再開時において、基板を常に一定の表面状態にコントロールすることが困難であり、剥離時の仮支持体側への感光性樹脂層の残存を完全に防止することはできなかった。殊に、現像残渣が残り易い現像液を用いた場合や、ITO電極やTFT素子等が形成されて表面凹凸の多い基板を用いた場合、R(赤色)画素→G(緑色)画素→B(青色)画素→プラックマトリクス(K)→OC(オーバーコート)等の処理を連続的に行う場合には特に現像残渣が残り易い。その結果、製造されたカラーフィルタの諸性能に支障を来す要因となっていた。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】以上のように、複数の 感光性樹脂シートを用いて同一基板上に転写を繰り返 し、複数色からなるカラーフィルタを形成する場合に、 各転写プロセス(ラミネートから剥離)において、感光 性樹脂層と基板との間の十分な密着力を確保し得る技術 は確立されていなかった。したがって、本発明は、前記 従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成するこ とを課題とする。即ち、本発明は、複数の感光性樹脂シ ートを用いて同一基板上への転写を繰り返しn色(n≥ 20 1) からなるカラーフィルタを形成する場合に、感光性 樹脂層が基板表面に転写される際の、該感光性樹脂層の 仮支持体側への残渣を低減でき、各色感光性樹脂層の基 板表面への密着力を向上させることができ、特に第二色 目以降の感光性樹脂層と基板表面との密着力を十分に保 持でき、転写を良好に行い得るカラーフィルタの製造方 法を提供することを目的とする。

[0008]

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため の手段は以下の通りである。即ち、

<1> 仮支持体表面に感光性樹脂層を有する感光性転写材料を、基板の表面に、該基板の表面と前記感光性樹脂層とが接するように密着させ積層体を得る積層体形成工程と、前記積層体から前記仮支持体を剥離する剥離工程と、前記感光性樹脂層を露光及び現像して前記基板の表面に着色膜を形成する露光現像工程とを含むカラーフィルタの製造方法であって、前記積層体形成工程の前工程として、着色膜が形成される側の前記基板の表面をUV洗浄し、更にシランカップリング処理する表面処理工程を有することを特徴とするカラーフィルタの製造方法40である。

【0009】<2> 積層体形成工程、剥離工程及び露光現像工程の各工程を複数回繰り返して複数色からなるカラーフィルタを形成するカラーフィルタの製造方法であって、第n色目(n≥1)の露光現像工程の終了後であって、第(n+1)色目の積層体形成工程前に表面処理工程を有する前記<1>に記載のカラーフィルタの製造方法である。

【0010】<3> 積層体形成工程、剥離工程及び露 光現像工程の各工程を複数回繰り返して複数色からなる so カラーフィルタを形成するカラーフィルタの製造方法であって、第n色目 ($n \ge 1$) の露光現像工程の終了後であって、第(n+m)色目 ($m \ge 2$) の積層体形成工程前に表面処理工程を有する前記<1>に記載のカラーフィルタの製造方法である。

[0011]

【発明の実施の形態】本発明のカラーフィルタの製造方法においては、積層体形成工程の前工程として、着色膜が形成される側の基板の表面をUV洗浄し、更にシランカップリング処理(Sc処理)する表面処理工程を有する。以下、本発明のカラーフィルタの製造方法について詳述する。

【0012】 [カラーフィルタの製造方法] 本発明のカラーフィルタの製造方法は、少なくとも着色膜が形成される側の基板の表面をUV洗浄し、更にシランカップリング処理する表面処理工程と、仮支持体上に少なくとも感光性樹脂層を有する感光性転写材料と基板とからなる積層体を得る積層体形成工程と、前記積層体から前記仮支持体を剥離する剥離工程と、露光・現像して着色膜(パターン化された着色画素)を形成する露光現像工程とを含んでなり、これら各工程は複数行ってもよく、必要に応じて保護フィルム剥離工程やポストベーク等を行う他の工程を含んでいてもよい。

【0013】以下、各工程について説明する。

-表面処理工程-

表面処理工程は、後述の積層体形成工程前に設けられ、本工程においては、パターン化されて着色画素となる着色膜が形成される側の基板の表面をUV洗浄し、その後さらにシランカップリング処理を行う。本工程は、第一色目の着色膜(着色画素)の形成前の基板表面に対し、第一でもよいが、主として、後述の積層体形成工程、切響光現像工程を複数回繰り返して、後述の積層体形成工程、して、複数色からなるカラーフィルタを基板上に形成する場と、第「色目(n≥1)の露光現像工程の終了後であって、第「n+1)色目、あるいは第(n+m)色目(m≥2)の積層体形成工程前に、既に着色膜が形成されている側の基板表面(即ち、画素の非形成領域)に対して行うことが効果的である。

【0014】例えば、第1色目(例えばR色)の感光性 転写材料を用いて積層体形成工程及び剥離工程を経た 後、第1色目の露光現像工程でR色画素を形成した後、 第2色目(n=2;例えばG色)の感光性転写材料を用 いて第2色目の積層体形成工程に移行する前に、R色画 素を有する側の基板表面を、あるいは同様にして第1及 び第2色目の露光現像工程を終了してR色画素及びG色 画素を形成した後、第3色目(m=2;例えばB色)の 感光性転写材料を用いて第3色目の積層体形成工程に移 行する前に、R及びG色画素を有する側の基板表面を、 UV洗浄しさらにシランカップリング処理する。前者の ように、各色ごとにUV洗浄とシランカップリング処理 を行ってもよいし、後者のように、数色(例えば2色や3色)ごとにUV洗浄とシランカップリング処理を行ってもよい。n色目の露光現像工程後における、次工程で転写される感光性樹脂層の基板への密着力の程度に応じて、適宜選択することができる。

【0015】また、第n色目(n≥1)の露光現像工程後に、基板表面に残存した現像液の除去や、形成された着色画素パターンの硬化、基板との密着性強化などの目的でポストペーク(加熱処理)を施す場合には、第(n+1)色目あるいは第(n+m)色目(m≥2)の積層体形成工程前の本工程において、UV洗浄→ポストペーク→シランカップリング処理の順に行ってもよく、ポストペーク→UV洗浄→シランカップリング処理の順に行ってもよい。前記ポストペークの詳細については後述する。

【0016】本発明においては、UV洗浄した後に更にシランカップリング処理をする。着色画素の形成後、UV洗浄を行わずシランカップリング処理するのみでは、現像残渣があるためにシランカップリング処理による効果が十分に得られず、またシランカップリング処理を行わずUV洗浄を行うのみでは、転写物である感光性樹脂層が有機組成よりなるために、無機体である基板との密着力を十分に得ることができない。

【0017】前記UV洗浄は、一般に、UV(紫外)光 の照射による、有機化合物の分解反応と、発生する活性 酸素(オゾンO₃)の生成と分解の過程における強力な 酸化作用により起こる有機化合物の水やガスへの分解反 応とを利用して好適に行える。例えば、①185 n m 及 び254nmの短波長の紫外線を発する低圧水銀灯を用 いた方法、②波長172 nmの紫外光を発するエキシマ 30 ランプ(例えば、キセノンガスが封入された誘電体バリ ア放電エキシマランプなど)を用いた方法、等が好適に 挙げられる。前記①の方法では、185nmの波長光で O3が生成され、生成されたO3は254nmの波長光で 分解され、これらの過程で発生する酸化力の強い酸素原 子(0)によって有機物質を分解除去できる。前記②の方 法では、172 nmの光が大気中のO2に吸収され励起 酸素原子(0)を発し、かつ03を生成分解する経路から も酸素(O)を生成して、有機物質をより高速に分解除去 できる。

【0018】具体的には、例えば、HMW-615N-4 (オーク社製)等のUV洗浄装置を用いて行うことができる。前記UV洗浄の条件としては、既に基板上に形成されている着色画素やTFT素子等にダメージを与えない範囲であればよく、適宜選択することができる。具体的には、UV洗浄時のUV照射量としては、500~10000mJ/cm²が好ましく、UV照射時間としては、1~20minが好ましい。

【0019】前記シランカップリング処理の方法としては、下記シランカップリング剤を用いた公知の方法から 50

適宜選択することができる。例えば、濃度0.1~10 質量%のシランカップリング剤水溶液中に、基板を室温 ~50℃の下で数秒~数分間ディップした後、水洗、乾 燥することで行える。前記処理の条件としては、シラン カップリング剤水溶液の濃度が1~5質量%であって、 室温~30℃の下で数分間ディップするのが好ましい。 これにより、UV洗浄後の基板表面に対して新たにシラ . ノール基を付着させ、第二色目以降の感光性着色層と該 基板表面との密着力を大幅に向上させることができる。 【0020】前記シランカップリング剤としては、例え ば、トリメトキシシリル安息香酸、γーメタクリロキシ プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシ ラン、ピニルトリメトキシシラン、 y ーイソシアネート プロピルトリエトキシシラン、ァーグリシドキシプロピ ルトリメトキシシラン、β-(3.4-エポキシシクロ ヘキシル) エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。 【0021】上記のように、露光現像工程とその後の積 層体形成工程との間に本工程を設けることにより、同一 基板表面上に複数色からなるカラーフィルタを転写形成 する場合でも、転写される感光性樹脂層の基板表面への 密着力をコントロールでき、第二色目以降の感光性着色 層の基板表面に対する密着力を安定的に向上させること ができる。その結果、剥離時の仮支持体側への感光性樹 脂層の残存が抑制され、特に、現像残渣の残り易い現像 液を用いた場合や、ITO電極やTFT素子等が形成さ れて基板表面に多くの凹凸を有する基板を用いた場合、 R(赤色)画素→G(緑色)画素→B(青色)画素→ブラック マトリクス(K)→OC(オーバーコート)等の処理を連続 的に行った場合でも、非画素部の残渣を十分に抑制で き、色濃度、鮮明性(曇りがない)等の諸機能に優れた カラーフィルタを形成することができる。

【0022】-積層体形成工程-

積層体形成工程においては、仮支持体表面に感光性樹脂層を有する感光性転写材料を、基板の表面に、該基板の表面と前記感光性樹脂層とが接するように密着させ積層体を形成する。この場合において、基板の表面は、通常、感光性樹脂層との密着力を確保する観点からシランカップリング処理が施されるが、前記表面処理工程を施してもよい。

10023】本工程では、まず、保護フィルムが設けられた感光性転写材料を使用する場合は予め前記保護フィルムを取除き(保護フィルム剥離工程:当該工程については後述する。)、感光性樹脂層を加熱下、必要に応じて加圧しながら、着色画素を転写形成しようとする側の基板の表面に、該基板の表面と前記感光性樹脂層とが接するように貼り合わせて密着させ、積層体を形成する。貼り合わせには、従来公知のラミネート装置や、真空ラミネート装置を使用することができ、より生産性を高める観点から、オートカットラミネータ装置を使用することの可能である。

7

【0024】 - 剥離工程-

剥離工程においては、前記積層体形成工程により得られ た積層体から仮支持体を剥離する。剥離手段としては、 仮支持体の背面(感光性樹脂層が設けられた側と反対側 の面)を吸盤等で捉えてめくるようにしてもよいし、剥 離ロールに巻きつけるようにしてめくるようにしてもよ い。このとき、前記仮支持体の剥離による帯電を低く抑 えることが重要であり、例えば、前記積層体をその基板 側が接するように絶縁台の上に載置したり、前記感光性 樹脂層と前記仮支持体とが剥がされる剥離部位 (ピール 10 部) ないしその周辺部に除電器等によりイオン風を当て る等しながら剥離することが好ましい。

【0025】前者で用いる絶縁台の材質としては、絶縁 性を有するものであれば特に限定されず、あらゆる材質 のものを使用でき、またそれ自体が導電性のものであっ ても、表面に絶縁性の被膜を設けることにより使用する ことができる。それ自体絶縁性の絶縁台の材質、及び絶 緑性の被膜の材質としては、従来公知のプラスチック材 料、及びガラス、ゴム、セラミックス、大理石、SiN 膜等が挙げられ、前記絶縁台の体積抵抗としては、1× 20 10°Ω以上が好ましく、1×10¹³Ω以上がより好ま しい。

【0026】前記「イオン風」とは、正又は負に帯電さ せたイオンを含むエアー(空気に限らず、種々の気体が 挙げられる) の流れのことを指す。前記除電器として は、イオン風を発生し得る除電器であればよく、主にコ ロナ放電タイプと軟X線タイプとが挙げられ、軟X線タ イプのものが特に除電効果の点で好ましい。また、除電 器には、一般に、棒状の本体に複数の吐出口が並列に配 されてなるバータイプのものや、吐出口を1つのみ有す 30 るノズルタイプのものがあり、いずれも使用することが できる。前記コロナ放電タイプの場合は、吐出口におけ るイオン風の風速として1m/秒以上が好ましく、2~ 10m/秒がより好ましい。具体的には、例えば、シム コジャパン (株) 製のStatic Bar SIB、シ シド静電気(株)製のACイオナイザ APZ II、

(株) キーエンス製のマルチタイプ増設型除電器 S I -B、高砂熱学工業(株)製のスーパークリーンイオナイ ザ TSCI-SN (以上、コロナ放電タイプ) 、高砂 熱学工業(株)製のスーパークリーンイオナイザ IR ISYS-SX(軟X線タイプ)等が挙げられる。

【0027】本剝離工程において、仮支持体を剥離する 具体的態様や好ましい態様などの詳細については、特願 2000-369103号の記載並びに図2~4等を参 照できる。

【0028】-露光現像工程-

露光現像工程においては、前記感光性樹脂層を露光及び 現像して前記基板の表面に着色膜を形成する。即ち、前 記剝離工程で仮支持体が剥離された積層体は、前記感光 れる。そして、前記基板の表面にカラーフィルタが形成 される。露光工程においては、基板表面の感光性樹脂層 に所定のフォトマスクを介在させて光を照射する。これ により、感光性樹脂層の露光部分が硬化する。露光工程 に使用する光源は、感光性樹脂層の感光性に応じて選択 されるが、例えば超高圧水銀灯、キセノン灯、カーボン アーク灯、アルゴンレーザ等の公知の光源を使用するこ とができる。特開平6-59119号公報に記載のよう に、400 n m以上の波長の光透過率が2%以下である 光学フィルター等を併用してもよい。

【0029】尚、二色目以降の感光性樹脂材料の転写時 において、隣接する画素間の間隙に空気が残留するのを 防止する目的で、フォトマスクとして画素パターン部分 の矩形の開口部が面取りされたものを用いてもよい。面 取りの位置及び形状については、本出願人による特開平 10-221518号公報(特願平9-44644号) に記載されている。

【0030】続いて、現像工程において、透明基板上の 感光性樹脂層を現像処理する。これにより、感光性樹脂 層の非露光部分(未硬化部分)が除去されて、多数の微 小の着色画素からなる層を形成することができる。感光 性樹脂層の現像液としてはアルカリ性物質の希薄水溶液 を使用するが、更に水と混和性の有機溶剤を少量添加し たものを用いてもよい。適当なアルカリ性物質として は、アルカリ金属水酸化物類(例、水酸化ナトリウム、 水酸化カリウム)、アルカリ金属炭酸塩類 (例、炭酸ナ トリウム、炭酸カリウム)、アルカリ金属重炭酸塩類 (例、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム)、アル カリ金属ケイ酸塩類(例、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カ リウム)、アルカリ金属メタケイ酸塩類(例、メタケイ 酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム)、トリエタノール アミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、 モルホリン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド 類(例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド) 又 は燐酸三ナトリウムを挙げることができる。アルカリ性 物質の濃度としては0.01~30質量%が好ましく、 pHとしては8~14が好ましい。

【0031】遮光性の感光性黒色樹脂層以外の通常の感 光性樹脂層の場合には、例えばpHの比較的低い現像液 を用いることにより、膜状脱離による現像を好適に行う ことができる。

【0032】水と混和性のある適当な有機溶剤として は、メタノール、エタノール、2ープロパノール、1-プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エ チレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコ ールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノーn ープチルエーテル、ペンジルアルコール、アセトン、メ チルエチルケトン、シクロヘキサノン、ε - カプロラク トン、ァーブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジ 性樹脂層を露光(露光工程)、及び現像(現像工程)さ 50 メチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、乳

10

酸エチル、乳酸メチル、εーカプロラクタム、Nーメチルピロリドンを挙げることができる。水と混和性の有機溶剤の濃度としては、0.1~30質量%が一般的である。現像液には、さらに公知の界面活性剤を添加することができ、その濃度としては、0.01~10質量%が好ましい。

【0033】現像液は、浴液としても、あるいは噴霧液としても用いることができる。感光性樹脂層の未硬化部分を固形状(好ましくは膜状)で除去するには、現像液中で回転ブラシで擦るか湿潤スポンジで擦るなどの方法、あるいは現像液を噴霧した際の噴霧圧を利用する方法が好ましい。現像液の温度としては、通常室温付近から40℃の範囲が好ましい。現像処理の後に水洗工程を加えてもよい。

【0034】さらに、現像工程の後、着色画素層の硬化を充分にし、耐薬品性を高めるために加熱処理(ポストペーク)を行うのが好ましい。加熱処理は、着色画素層を有する基板を電気炉、乾燥器等の中で加熱するか、あるいは着色画素層に赤外線ランプを照射して加熱することにより行う。加熱の温度及び時間は、感光性樹脂の組 20成や着色画素層の厚みにも依存するが、一般に充分な耐溶剤性、耐アルカリ性を獲得するには約120℃~250℃の温度及び約10~300分間である。

【0035】このようにして一色の着色画素(着色画素)を有するカラーフィルタが得られる。さらに、他色の感光性樹脂材料を用いて上述の工程を必要な色数だけ複数回繰り返すことにより、多色のカラーフィルタを得ることができる。尚、カラーフィルタは一色のみ(全て同じ色)であってもよいし、あるいは二色以上から構成されていてもよい。また、たとえば赤(R)、緑(G)、青30(B)の三色の画素を配置する場合に、ストライプ型、モザイク型、トライアングル型、四画素配置型などどのような配置であってもよい。

【0036】さらに、黒色の感光性樹脂層を有する感光性樹脂材料(ブラックマトリックス形成用シート)を用いて、上述と同様にしてこの感光性樹脂材料を加熱処理した後、基板上のカラーフィルタを構成する着色画素の上から転写し、次いでカラーフィルタを基板の下面(画素層を有しない面)側より露光(背面露光)し、現像し、加熱処理することにより、画素間の隙間を埋めるより、加熱処理することにより、画素間の隙間を埋めるように黒色樹脂層を設けて、ブラックマトリックス(遮光性画像)を形成してもよい。これにより、ブラックマトリックス付きカラーフィルタが得られる。

r

【0037】背面露光は、一般に紫外線(UV)の照射により行われるが、感光性黒色樹脂層の感光性に応じて光の種類は適宜選択される。また、形成される黒色樹脂層の厚みは0.5~3μmが好ましい。遮光性画像部が突起を形成しないで、得られるカラーフィルタが良好な平坦性を示すためには、黒色樹脂層は、着色画素層と同じ厚みか、若しくはそれ以下であることが望ましい。

【0038】 - 保護フィルム剥離工程-

感光性転写材料として、感光性樹脂層の更に上層として 保護フィルムが設けられている場合には、前記積層体形 成工程に先立ち、前記積層体から前記保護フィルムを剥 離する保護フィルム剥離工程が含まれる。保護フィルム 剥離工程による保護フィルムの剥離は、例えば特開平9 -174797号公報の図2~図4に記載の保護フィル ム除去装置16の如き構成の剥離装置を用い、前記感光 性樹脂層の上層に設けられた保護フィルムを剥離ロール で巻き取るようにして行うことができる。

10

【0039】尚、保護フィルムを除去する際にも、既述の剥離工程と同様に除電器等によりイオン風を当てながら行うことが、帯電量の低減の点で好ましい。ここでの除電器は、剥離工程の項で説明したものと同様のものが使用できる。また、剥離に際しての各条件等、ピール部と除電器との間隙に関する考え方等は、既述の剥離工程における説明並びに特願2000-369103号の記載等と同様である。但し、保護フィルムの剥離は、例えば特開平9-174797号公報の図2~図4に示されるように、一般に長尺状の感光性転写材料を進行させながら行うことから、ピール部と除電器との間隙を略一定に保つには、装置に除電器を固定すればよい。

【0040】 [感光性転写材料] 本発明のカラーフィル タの製造方法に用いられる感光性転写材料は、仮支持体 の上に少なくとも感光性樹脂層を有してなり、必要に応 じて、仮支持体と感光性樹脂層との間に、熱可塑性樹脂 層、酸素遮断層等の中間層、並びに感光性樹脂層がこの 順で積層されてなる構造を有していてもよい。また、前 記感光性樹脂層の上には、保存時に該感光性樹脂層を保 護する目的で、保護フィルムが形成されていてもよい。 【0041】〈仮支持体〉前記仮支持体としては、可撓 性であって、感光性樹脂層等と良好な剥離性を有し、化 学的及び熱的に安定である物質で構成されることが好ま しい。具体的には、テフロン(R)、ポリエチレンテレ フタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプ ロビレン等のフィルム若しくはこれらの積層物が好まし い。仮支持体の厚みとしては、5~300μmが適当で あり、特に20~150μmが好ましい。仮支持体の厚 みが、前記範囲よりも小さいと感光性転写材料を転写す べき基板と貼り合わせる際にシワが発生しやすく、前記 範囲よりも大きいと感光性転写材料のシートカッティン グ時にゴミを発生しやすい。

【0042】また、本発明の効果をさらに向上させるためには、前記仮支持体の表面電気抵抗値が $10^{13}\Omega$ /cm²以下であることが好ましく、 $10^{12}\Omega$ /cm²以下であることが好ましい。表面電気抵抗値が $10^{13}\Omega$ /cm²以下である仮支持体としては、導電性を有する材料を含有する合成樹脂から形成された仮支持体、表面近傍の部分のみに導電性を有する材料が含有されている仮

支持体、10¹³ Ω/c m²より大きい表面電気抵抗値を有する仮支持体本体の少なくとも一方の面に導電性を有する層(導電性層)が積層されている仮支持体、これらの構成が組み合わせられた仮支持体等の何れの態様のものであってもよい。

【0043】仮支持体を形成するための前記合成樹脂としては、従来感光性転写材料の仮支持体材料として使用されている化学的及び熱的に安定な合成樹脂、好ましくは熱可塑性樹脂を使用することができ、特に好ましいものはポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等 10である。

【0044】仮支持体に含有させる前記導電性を有する材料としては、特に限定することなくそれ自体公知のものでよいが、特に好ましいものは導電性金属酸化物の微粒子及び帯電防止剤である。導電性金属酸化物の微粒子及び帯電防止剤はそれぞれ単一成分であってもよく混合物であってもよい。また導電性金属酸化物の微粒子と帯電防止剤とを併用してもよい。

【0045】前記導電性金属酸化物の好ましい例としては、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化錫、酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化モリブデン等の中から選ばれる少なくとも1種の結晶性金属酸化物、及び/又は、その複合酸化物を主体とする微粒子を挙げることができる。該導電性金属酸化物の微粒子は、 $10^7\Omega \cdot c$ m以下、特に $10^5\Omega \cdot c$ m以下の体積抵抗値を有するものであることが好ましく、また、その粒子サイズは、 $0.01\sim0.7\mu$ m、特に $0.02\sim0.5\mu$ mであることが好ましい。

【0046】導電性金属酸化物の微粒子の製造方法については、例えば、特開昭56-143430号公報に詳細に記載されている。略述すれば、第1に金属酸化物微粒子を焼成により作製し、導電性を向上させる異種原子の存在下で熱処理する方法、第2に焼成により金属酸化物微粒子を製造するときに導電性を向上させる為の異種原子を共存させる方法、第3に焼成により金属微粒子を製造する際に雰囲気中の酸素濃度を下げて、酸素欠陥を導入する方法等がある。

【0047】 導電性金属酸化物に含まれる異種原子の例としては、例えば、2nOに対してはAl、In等、 T_{40} iO_2 に対してはNb、 T_a 等、 S_nO_2 に対しては、 S_b 、Nb、Nuが元素等が挙げられる。異種原子の添加量としては、 $0.01 \sim 30$ モル%が好ましく、 $0.1 \sim 10$ モル%が特に好ましい。

【0048】前記帯電防止剤の好ましい例としては、アニオン界面活性剤としてアルキル燐酸塩系(例えば、花王(株)のエレクトロストリッパーA、第一工業製薬(株)のエレノンNo19等)、両性界面活性剤としてベタイン系(例えば、第一工業製薬(株)のアモーゲンK等)、非イオン界面活性剤としてポリオキシエチレン 50

脂肪酸エステル系(例えば、日本油脂(株)のニッサンノニオンし等)、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系(例えば、花王(株)のエマルゲン106、120、147、420、220、905、910、日本油脂(株)のニッサンノニオンE等)を挙げることができる。その他、非イオン界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル系、多価アルコール脂肪酸エステル系、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル系、ポリオキシエチレンアルキルアミン系等の界面活性剤も有用である。

【0049】さらに、剥離性の観点から仮支持体に対し種々の公知の離型処理を行ってもよい。また、滑り性を良化するため、又は感光性樹脂層の仮支持体裏面との不都合な接着を防止するため、仮支持体の裏面に公知の微粒子含有滑り性組成物や、シリコーン化合物を含有する離型剤組成物等を塗布することも有用である。

【0050】また、上述の通り、本発明の効果をさらに向上させるために、導電性層を設けてなる仮支持体を用いてもよい。この場合、仮支持体本体(仮支持体の導電性層を除く部材)の表面電気抵抗値については特に考慮する必要は無く、10¹³ Ω/c m²以下であっても、それより大きくてもよい。前記導電性層は、導電性を有する材料とバインダー又はポリマーとを含む層である。この導電性を有する材料としては、特に限定されないが、前記の仮支持体に含有させることができる導電性金属酸化物の微粒子が特に好ましい。

【0051】導電性層中における導電性金属酸化物の微粒子の含有量は、導電性層を含む仮支持体の表面電気抵抗値が10¹³ Ω/c m²以下になるようにすることが好ましく、導電性金属酸化物、バインダー又はポリマー、仮支持体本体等の電気抵抗値、導電性層及び仮支持体本体の厚み等によって変わるが、一般に0.05g/m²~20g/m²であることが好ましく、0.1g/m²~10g/m²であることが特に好ましい。

【0052】導電性層に含有させるバインダーとしては、例えば、ゼラチン、セルロースナイトレート、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアセテートでサレート、セルロースアセテートプレビオネート等のようなセルロースエステル;塩化ビニリデン、塩化ビニル、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アルキル(炭素数1~4のアルキル基が好ましい)アクリレート、ビニルピロリドン等を含むモノマーのホモポリマー若しくはコポリマー;可溶性ポリエステル、ポリカーボネート、可溶性ポリアミド等を使用することができる。

【0053】 導電性層に含有させるポリマーとしては、 仮支持体本体の材料として使用できる熱可塑性樹脂、前 記のパインダー、及びその他の熱可塑性樹脂の中から任 意に選択されるポリマーを使用することができる。 導電 性層の形成は、例えば、導電性微粒子を必要に応じて溶

الرابي فتت سائله ١٣٠٧ له

剤中でバインダーに分散させた導電性層形成用塗布液 を、仮支持体本体の表面に例えば、ローラーコート、ガー アーナイフコート、グラビアコート、バーコート、カー テンコート等の方法によって塗布した後乾燥する方をに 返支持体本体の表面に後記のような下塗層を設けそ及び に導電性微粒子を被着させる方法;導電性微粒子及び リマーの組成物を、仮支持体本体を押出成形する際に 押し出しすることにより仮支持体本体上に導電性層を設ける方法;等の方法によって行うことができる。特に 電性層を共押し出しにより設ける方法によれば、接着 性、耐傷性が優れた導電性層を形成することができる。 で好ましい。

【0054】導電性層形成用塗布液を調製するためにバ インダー中へ導電性粒子を分散させるに際しては、チタ ン系分散剤又はシラン系分散剤のような分散剤をこの途 布液に添加してもよい。また必要に応じてバインダー架 橋剤等を加えてもよい。前記チタン系分散剤としては、 米国特許第4, 069, 192号明細費、同第4. 08 0,353号明細沓等に記載のチタネート系カップリン 20 グ剤、及びプレンアクト (商品名;味の素 (株) 製)等 を挙げることができる。また、前記シラン系分散剤とし ては、例えば、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリエ トキシシラン、ビニルトリス (β-メトキシエトキシ) シラン、ァーグリシドキシプロピルトリメトキシシラ ン、ソーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等 を挙げることができ、「シランカップリング剤」として 信越化学工業(株)等から市販されているものも使用す ることができる。前記バインダー架橋剤としては、例え ば、エポキシ系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、アジ 30 リジン系架橋剤、エポキシ系架橋剤等を挙げることがで

【0055】また、導電性層が、熱可塑性樹脂層等が設けられる面とは反対側の面に設けられている場合には、耐傷性を良好なものとするために、導電性層の上に更に疎水性重合体層を設けることが好ましい。この場合、疎水性重合体層は、疎水性重合体の有機溶剤溶液又は水性ラテックスを塗布し乾燥することによって形成することができる。この疎水性重合体の塗布量は、乾燥重量にして0.05g/m²~1g/m²程度であることが好まし40い。

【0056】前記疎水性重合体としては、セルロースエステル (例えば、ニトロセルロース、セルロースアセテート)、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルアクリレート等を含むモノマーから製造されたビニル系ポリマーや有機溶剤可溶性ポリアミド、ポリエステル等のポリマーを挙げることができる。疎水性重合体層には、滑り性を付与するための滑り剤、例えば特開昭55-79435号公報に記載の有機カルボン酸アミド等を添加しても差し支えないし、またマット剤等を加えることも何ら支 50

障はない。このような疎水性重合体層を設けても、導電 性層が奏する作用効果は実質的に影響を受けない。

【0057】本発明における感光性転写材料においては、また、特開昭56-82504号公報、特開昭56-143443号公報、特開昭57-104931号公報、特開昭57-118242号公報、特開昭58-62647号公報、特開昭60-258541号公報等に記載の、導電性層を設けた仮支持体も適宜用いることができる。

【0058】仮支持体を、仮支持体本体と導電性層とから構成する場合は、導電性層の厚みを0.01~10μmにすることが好ましい。また、導電性層は、仮支持体の熱可塑性樹脂層等が設けられる側の表面に設けてもよく、仮支持体本体の両面に設けてもよい。

【0059】〈感光性樹脂屬〉前記感光性樹脂層は、感光性樹脂組成物と着色剤とを少なくとも含んでなる。塗布液(感光性樹脂層塗布液)を公知の塗布方法により仮支持体上に塗布して形成される。前記感光性樹脂層は、感光性樹脂組成物と着色剤とを含む着色層であり、熱又は圧力によって軟化若しくは流動化する樹脂層であることが好ましい。具体的には、少なくとも150℃以下の写で軟化若しくは粘着性を有する熱可塑性を示す転写の性を持つことが好ましく、光が照射されると硬化シストのではを構えることが好ましい。公知の光重合性組成物からなる層の大部分はこの性質を有する。また、これらの層は、熱可塑性樹脂の添加や、相溶性のある可塑剤の添加により更に改質が可能である。

【0060】前記感光性樹脂組成物としては、例えば特開平3-282404号公報に記載のものを全て使用することができ、例えば、ネガ型ジアゾ樹脂とバインダーとからなる感光性樹脂組成物、光重合性組成物、アジド化合物とバインダーとからなる感光性樹脂組成物、桂皮酸型感光性樹脂組成物が挙げられる。中でも、アルカリ可溶性バインダーボリマー、光の照射によって付加重合するエチレン性不飽和二重結合を有するモノマー、光重合開始剤を含んでなる感光性樹脂組成物が好ましく、本発明においては、該感光性樹脂組成物と着色剤とを含有してなる感光性樹脂層が特に好ましい。

【0061】前記アルカリ可溶性バインダーボリマーとしては、側鎖にカルボン酸基を有するポリマー、例えば、特開昭59-44615号公報、特公昭54-34327号公報、特公昭58-12577号公報、特公昭54-25957号公報、特開昭59-53836号公報、及び特開昭59-71048号公報に記載の、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体が挙げられる。また、側鎖にカルボン酸基を有するセルロース誘導体も挙げることができる。

る。

【0062】前記のほかに、水酸基を有するポリマーに環状酸無水物を付加したものも好適である。特に、米国特許第4139391号明細暫に記載の、ベンジル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸の共重合体やベンジル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸と他のモノマーとの多元共重合体を挙げることができる。

【0063】前記アルカリ可溶性パインダーポリマーを用いる場合、前記の中から、50~300mgKOH/gの範囲の酸価と1000~30000の範囲の質量平均分子量を有するものを選択して使用することが好ましい。

【0064】前記アルカリ可溶性バインダーポリマーの他、種々の性能、例えば硬化膜の強度を改良する目的で、現像性等に悪影響を与えない範囲で、アルカリ不溶性のポリマーを添加することができる。そのようなポリマーとしては、アルコール可溶性ナイロン又はエポキシ樹脂が挙げられる。

【0065】感光性樹脂組成物の全固形分に対する、アルカリ可溶性のポリマーと必要に応じてアルカリ不溶性のポリマーの総含有量としては、10~95質量%が好 20ましく、20~90質量%がより好ましい。前記含有量が、10質量%未満であると、感光性樹脂層の粘着性が高すぎてしまうことがあり、95質量%を超えると、形成される画像の強度及び光感度の点で劣ることがある。

【0066】前記光の照射によって付加重合するエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーとしては、分子中に少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有し、沸点が常圧で100℃以上の化合物が挙げられる。例えば、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等の単官能アクリレートや単官能メタクリレート;

【0067】ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリ レート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレ ート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメ チロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプ ロパンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メ タ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メ タ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレー ト、トリメチロールプロパントリ (アクリロイルオキシ プロピル) エーテル、トリ (アクリロイルオキシエチ ル) イソシアヌレート、トリ (アクリロイルオキシエチ ル) シアヌレート、グリセリントリ (メタ) アクリレー ト;トリメチロールプロパンやグリセリン等の多官能ア ルコールにエチレンオキシドにプロピレンオキシドを付 加した後(メタ)アクリレート化したもの等の多官能ア

【0068】更に、特公昭48-41708号公報、特公昭50-6034号公報及び特開昭51-37193 号公報に記載のウレタンアクリレート類;特開昭48-

64183号公報、特公昭49-43191号公報及び 特公昭52-30490号公報に記載のポリエステルア クリレート類;エポキシ樹脂と (メタ) アクリル酸の反 応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能アク リレートやメタクリレートも挙げられる。前記の中で も、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレー ト、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレー ト、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレー

ト、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレートが好ましい。

【0069】光の照射によって付加重合するエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーは単独で用いても2種類以上を混合して用いてもよい。また、感光性樹脂組成物の全固形分に対する該モノマーの含有量としては、5~50質量%が一般的であり、特に10~40質量%が好ましい。前記含有量が、5質量%未満であると、光感度や画像の強度が低下することがあり、50質量%を超えると、感光性樹脂層の粘着性が過剰になることがあり好ましくない。

【0070】前記光重合開始剤としては、米国特許第2367660号明細費に記載のビシナルボリケタルドニル化合物、米国特許第2448828号明細費に記載のアシロインエーテル化合物、米国特許第2722512号明細費に記載の、αー炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3046127号明細費を設定の第2951758号明細費に記載の多核キノン化合物、米国特許第3549367号明細費に記載のペンゾチアリールイミダゾール二量体とpーアミノケトンとの組合せ、特公昭51-48516号公報に記載のペンゾチアゾール化合物とトリハロメチルーsートリアジン化合物、米国特許第4239850号明細費に記載のトリハロメチルーsートリアジン化合物、米国特許第4212976号明細費に記載のトリハロメチルオキサジアゾール化合物等が挙げられる。

【0071】中でも特に、トリハロメチルーsートリアジン、トリハロメチルオキサジアゾール及びトリアリールイミダゾール二量体が好ましい。感光性樹脂組成物の全固形分に対する前記光重合開始剤の含有量としては、0.5~20質量%が一般的であり、特に1~15質量%が好ましい。前記含有量が0.5質量%未満であると、光感度や画像の強度が低くなることがあり、また20質量%を超えて添加しても性能向上への効果が認められない。

ルコールにエチレンオキシドにプロピレンオキシドを付 【0072】前記着色剤(着色材料)としては、カラー 加した後(メタ)アクリレート化したもの等の多官能ア フィルタを構成する色である赤色、緑色及び青色の顔料 クリレートや多官能メタクリレートを挙げることができ 50 が一般に使用される。その好ましい例としては、カーミ ン6B(C. I. 12490)、フタロシアニングリー ン (C. I. 74260) 、フタロシアニンブルー (C. I. 74160) 等が挙げられる。

【0073】感光性樹脂屬中における着色剤の具体的な 含有量としては、目標とする色度等により異なるが、感 光性樹脂層の固形分の2~50質量%が好ましく、5~ 45質量%がより好ましい。

【0074】感光性樹脂層には、前記成分以外に下記の 他の成分を含有することができる。感光性樹脂層は、特 に熱重合防止剤を含むことが好ましい。該熱重合防止剤 10 としては、例えば、ハイドロキノン、pーメトキシフェ ノール、ジー t ーブチルーp ークレゾール、ピロガロー ル、t-プチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス (3-メチルー6-t-ブチルフェノール)、 2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-t-ブチル フェノール)、2ーメルカプトベンズイミダゾール、フ ェノチアジン等が挙げられる。更に、感光性樹脂層に は、公知の添加剤として、例えば可塑剤、界面活性剤、 溶剤等を添加することもできる。

【0075】前記感光性樹脂層は、仮支持体上に、前記 20 感光性樹脂組成物と着色剤とを溶剤に溶解若しくは分散 し調製された溶液若しくは分散液(感光性樹脂層塗布 液)を塗布した後、乾燥することにより形成することが できる。前記感光性樹脂層の層厚としては、一般には 0. 5~3 μ m が 好ましく、 通常は 約 2 μ m で ある。

【0076】更に、熱可塑性樹脂屬や中間層(酸素遮断 層等)を設ける場合には、まず熱可塑性樹脂を有機溶剤 に溶解してなる塗布液(熱可塑性樹脂層用塗布液)を仮 支持体上に塗布、乾燥して熱可塑性樹脂層を形成し、続 いて該熱可塑性樹脂層を溶解しない溶剤を用いてなる塗 30 布液(中間層用塗布液)を調製し、塗布乾燥して中間層 を積層する。次いで、この中間層を溶解しない有機溶剤 を用いてなる感光性樹脂層塗布液を調製し、前記中間層 上に更に塗布、乾燥して感光性樹脂層を形成する。前記 感光性樹脂層の表面には、更にポリプロピレン等からな るフィルム状等の保護フィルムを設けてもよい。前記保 護フィルムは、感光性転写材料が基板上にラミネートさ れる前の工程で剥離される。

【0077】〈熱可塑性樹脂層〉前記熱可塑性樹脂層 は、転写時の気泡混入を防止する目的で設けられ、アル 40 カリ可溶性の熱可塑性樹脂を主に含んでなり、必要に応 じて他の成分を含んでいてもよい。前記熱可塑性樹脂と しては、実質的な軟化点が80℃以下であるものが好ま しい。軟化点が80℃以下のアルカリ可溶性の熱可塑性 樹脂としては、エチレンとアクリル酸エステル共重合体 とのケン化物、スチレンと (メタ) アクリル酸エステル 共重合体とのケン化物、ビニルトルエンと (メタ) アク リル酸エステル共重合体とのケン化物、ポリ (メタ) ア クリル酸エステル、及び(メタ)アクリル酸ブチルと酢

ケン化物等が挙げられる。該熱可塑性樹脂は、一種単独 で用いてもよいし二種以上を併用してもよい。

【0078】また、「プラスチック性能便覧」(日本プ ラスチック工業連盟、全日本プラスチック成形工業連合 会編著、工業調査会発行、1968年10月25日発 行)に記載の、軟化点が約80℃以下の有機高分子のう ち、アルカリ水溶液に可溶なものも使用できる。

【0079】更に、軟化点が80℃以上の有機高分子物 質であっても、その有機高分子物質中に該有機高分子物 質と相溶性のある各種の可塑剤を添加して、実質的な軟 化点を80℃以下に下げて使用することも可能である。 前記有機高分子物質中には、仮支持体との接着力を調節 する目的で、実質的な軟化点が80℃を超えない範囲で 各種ポリマーや過冷却物質、密着改良剤、界面活性剤、 離型剤等を加えることができる。

【0080】前記可塑剤の具体例としては、ポリプロピ レングリコール、ポリエチレングリコール、ジオクチル フタレート、ジヘプチルフタレート、ジブチルフタレー ト、トリクレジルフォスフェート、クレジルジフェニル フォスフェート、ピフェニルジフェニルフォスフェート 等が好適に挙げられる。

【0081】前記熱可塑性樹脂層は、熱可塑性樹脂及び 必要に応じて他の成分を有機溶剤に溶解して塗布液(熱 可塑性樹脂層用塗布液)を調製し、公知の塗布方法によ り仮支持体上に塗布等して形成することができる。前記 有機溶剤としては、メチルエチルケトン、1-メトキシ - 2 - プロパノール等が挙げられる。

【0082】前記熱可塑性樹脂層の層厚としては、6μ m以上が好ましい。該層厚が 6μ m未満であると、 1μ m以上の下地の凹凸を完全に吸収することが困難となる ことがある。また、上限としては、現像性、製造適性の 点から、約100μm以下が一般的であり、約50μm 以下が好ましい。

【0083】〈中間層〉前記中間層として、酸素遮断層 等を設けることが好ましい。前記酸素遮断層は、パター ン路光する際に感光性樹脂層中での光硬化反応を阻害す る空気中からの酸素の拡散を防止する目的と、前記熱可 塑性樹脂層を設けた場合に該層と前記感光性樹脂層とが 互いに混ざり合わないようにする目的で設けられる。

【0084】前記酸素遮断層としては、水又はアルカリ 水溶液に分散、溶解可能な樹脂成分を主に構成され、必 要に応じて、界面活性剤等の他の成分を含んでいてもよ い。前記酸素遮断層を構成する樹脂成分としては、公知 のものの中から適宜選択でき、例えば、特開昭46-2 121号や特公昭56-40824号に記載の、ポリビ ニルエーテル/無水マレイン酸重合体、カルボキシアル キルセルロースの水溶性塩、水溶性セルロースエーテル 類、カルポキシアルキル澱粉の水溶性塩、ポリピニルア ルコール、ポリビニルピロリドン、各種のポリアクリル 酸ピニル等の(メタ)アクリル酸エステル共重合体との 50 アミド類、各種水溶性ポリアミド、ポリアクリル酸の水

溶性塩、ゼラチン、エチレンオキサイド重合体、各種殿 粉及びその類似物からなる群の水溶性塩、スチレン/マ レイン酸の共重合体、マレイネート樹脂、及びこれらを 2種以上組合せたもの等が挙げられる。

【0085】中でも、ポリビニルアルコールとポリビニ ルピロリドンとを組合せてなるものが特に好ましい。更 に、前記ポリビニルアルコールとしては、鹸化率が80 %以上のものが好ましい。また、前記ポリビニルピロリ ドンの含有量としては、中間層の固形体積の1~75% であることが好ましく、1~60%であることがより好 10 ましく、10~50%であることが最も好ましい。前記 固形体積が、1%未満であると、硬化性樹脂層との十分 な密着性が得られないことがあり、75%を超えると、 酸素遮断能が低下することがある。

【0086】前記酸素遮断層は、その酸素遮断能が低下 すると、硬化性樹脂層の重合感度が低下して、露光時の 光量をアップしたり、露光時間を長くする必要が生ずる ばかりか、解像度も低下することになるため、酸素透過 率の小さいことが好ましい。

【0087】前記酸素遮断層は、樹脂成分等を水系溶媒 20 に溶解、分散して塗布液(酸素遮断層用塗布液)を調製 し、公知の塗布方法により仮支持体上に塗布等して形成 することができる。前記水系溶媒としては、蒸留水等の 水を主成分とし、所望により本発明の効果を損なわない 範囲でアルコール等の水と親和性のある溶剤や塩等を添 加した溶媒が挙げられる。

【0088】前記酸素遮断層の層厚としては、約0.1 $\sim 5 \mu \,\mathrm{m}$ が好ましく、 $0.5 \sim 2 \,\mu \,\mathrm{m}$ がより好ましい。 前記層厚が、約0.1μm未満であると、酸素透過性が 髙すぎて硬化性樹脂層の重合感度が低下することがあ り、約5 µmを超えると、現像や中間層除去時に長時間 を要することがある。

【0089】〈保護フィルム〉感光性樹脂層の上には、 感光性転写材料を貯蔵する際に感光性樹脂層を汚染や損 傷から保護するための保護フィルムを設けることが好ま しい。保護フィルムは仮支持体を構成する合成樹脂と同 じか又は類似の材料からなってもよいが、感光性樹脂層 から容易に分離できるものであることが必要である。前 記保護フィルムとしては、例えば、シリコーン被覆紙、 ポリオレフィン又はポリテトラフルオロエチレンのシー 40 ト又はフィルムが適当である。保護フィルムの厚みとし ては、約5~100μmであるのが好ましい。中でも特 に好ましくは、 $10 \sim 30 \mu$ m厚のポリエチレンフィル ム又はポリプロピレンフィルムである。本発明における 感光性転写材料に於いて、保護フィルムは無くてもよい が、感光性転写材料の取り扱い、輸送、貯蔵の際の安全 のために設けることが好ましい。

【0090】 [基板] 本発明において、カラーフィルタ が形成される基板としては、例えば、透明基板が用いら れ、表面に酸化ケイ素皮膜を有するソーダガラス板、低 50 ルムのそれぞれに下記組成H、Pからなる塗布液を塗布

膨張ガラス、ノンアルカリガラス、石英ガラス板等の公 知のガラス板、あるいは、プラスチックフィルム等を挙 げることができる。

【0091】また、本発明の構成は、特に前記基板が、 TFTアレイ基板である場合に好適である。TFTアレ イ基板は、TFT素子やゲート, ソース配線等が形成さ れて表面凹凸が多く現像残渣が残り易いが、本発明のカ ラーフィルタの製造方法により残渣を十分に抑制して、 感光性樹脂層と基板表面との密着力を十分に保持でき、 転写を良好に行うことができる。

【0092】尚、TFTアレイ基板においては、各画素 ごとにゲート及びソース配線が施してあり、ゲートーソ ース間で電気力線が閉じてしまうため、この間に発生す る帯電荷を除電することが困難であった。TFTアレイ 配線のうち、全てのゲート及びソース配線をそれぞれの コモン配線に接続して、1つの回路に束ねた上で、ゲー ト及びソース配線のコモン配線をさらに接続すること で、全てのゲート及びソース配線を一つに接続すると、 TFTアレイ基板が帯電した場合でも、ゲートーソース 間に電力差は生じないので、この間にあるパシベーショ ン膜での絶縁破壊を防止することができる。即ち、TF Tアレイ基板にカラーフィルタを形成する際には、前記 のように、予め全てのゲート及びソース配線を一つに接 続しておくことが望ましい。また、この接続された配線 については、さらにアースに落とすことで、前記積層体 から仮支持体を剥離する際にTFTアレイ基板に発生す る帯電量をより低く抑えることができる。これら接続に より一層高い除電効果を発揮させ得る。尚、これら接続 は、カラーフィルタの形成後は対象部分を切断及び/又 は除去することで、それぞれの配線として利用すること ができる。

【0093】本発明に適用されるTFTアレイ基板とし ては、従来公知のTFTアレイの基板が挙げられ、高開 口率化を実現する手段として、例えば、いわゆるハイア パーチャー(HA)法、カラーフィルタ·オン·アレイ (COA)法と呼ばれる技術がある。中でも、米国特許 第5641974号明細瞥に記載の、HA方式の液晶デ ィスプレイを実現するため、TFTアレイ基板上にさら に絶縁性の透明樹脂の構造体が形成されたものや、米国 特許第5994721号明細費に記載の、高開口率を実 現するCOA方式の液晶ディスプレイに用いられるTF Tアレイ基板に本発明を適用することが、特に有効であ る。

[0094]

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本 発明はこれらの実施例に限定されるものではない。 - 感光性転写材料の作製-

仮支持体として、厚さ 75μ mのポリエチレンテレフタ レート(PET)フィルムを5枚用意し、該PETフィ A SHEET WAY WAY Y

```
し、各PETフィルム上に熱可塑性樹脂層、酸素遮断膜 【0095】
をこの順に形成した。
```

<熱可塑性樹脂層処方H>

・塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体

…300質量部

・塩化ビニルー酢酸ビニルーマレイン酸共重合体

… 80質量部

・フタル酸ジプチル

… 80質量部

前記調製に際し、メチルエチルケトンを適宜添加した。

<酸素遮断膜処方P>

・ポリピニルアルコール

…200質量部

前記調製に際し水を適宜添加した。

【0096】その後、各PETフィルムの酸素遮断膜上に、それぞれ下記組成からなる、R(赤色)、G(緑色)、B(青色)画素形成用、ブラックマトリクス(K;黒色)形成用、及びOC(オーバーコート)形成用の感光性樹脂層塗布液R、G、B、K、OCを塗布、乾燥して、感光性樹脂層(R層, G層, B層, K層, OC層)を設け、該層

表面を更に保護フィルムでカバーした。以上のようにして、仮支持体上に、乾燥層厚14.6μmの熱可塑性樹脂層、乾燥層厚1.6μmの酸素遮断膜、及び感光性樹脂層(乾燥膜厚は、K、R、G及びBは2μm、OCは2.8μmである。)、及び保護フィルムが積層された感光性転写材料R、G、B、K、OCを得た。

[0097]

<感光性樹脂層塗布液R>

・ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体

…32質量部

・ペンタエリスリトールヘキサアクリレート

…31質量部

光重合開始剤

… 2.5質量部

(2-トリクロロメチルー5-(pースチリルスチリル)1,3,4-オキ

サジアゾール)

·UV吸収剤

…12質量部

(7-(2-(4-(3-ヒドロキシメチルピペリジノ)-6-ジエチルア

ミノ) トリアジニルアミノ) -3-フェニルクマリン)

・フェノチアジン

… 0.1質量部

· PR254

… 9.6質量部

前記調製に際し、メチルエチルケトンを適宜添加した。

[0098]

<感光性樹脂屬塗布液G>

・ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体

…30質量部

・ペンタエリスリトールヘキサアクリレート

…29質量部

· 光雷 | 公開始初

… 1.5質量部

(2-1) クロロメチルー 5-(p-3) ファンチリルスチリル) 1, 3, 4-3 サジアゾール)

・UV吸収剤

… 9.8質量部

ミノ)トリアジニルアミノ) - 3 - フェニルクマリン)・PY138

…10.1質量部

· PG36

…20質量部

前記調製に際し、メチルエチルケトンを適宜添加した。 40 【0099】

<感光性樹脂層塗布液B>

・ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体

… 4 2 質量部

・ペンタエリスリトールヘキサアクリレート

… 3 2 質量部

·光重合開始剤

… 1.6質量部

(2-1) クロロメチルー 5-(p-3) リルスチリル) 1, 3, 4-3 サジアゾール)

・フェノチアジン

… 0.2質量部

· PB15:6

…24質量部

前記調製に際し、メチルエチルケトンを適宜添加した。

[0100]

<感光性樹脂屬塗布液K>

23

24

・ペンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 …60質量部 ・ペンタエリスリトールテトラアクリレート …40質量部

・ミヒラーズケトン … 3質量部

·2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルアミダジール二量体

… 3質量部

・カーボンブラック

… 6質量部

A STORE STORE AND A STORE AS A ST

[0101]

前記調製に際し、メチルエチルケトンを適宜添加した。

・ポリマー

<感光性樹脂層塗布液OC>

…24質量部

(スチレン/マレイン酸共重合体ベンジルアミン変性物; 共重合比68/32)

・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

…20質量部

·光重合開始剤(IRG184(CAS947-19-3))

… 1質量部

·UV吸収剤

…12質量部

 $(7 - (2 - (4 - (3 - E)^2 + E)^2 + E)^2 + E = (4 - (3 - E)^2 + E)^2 + E = (4 - E)^2 + E = (4$

ミノ) トリアジニルアミノ) -3-フェニルクマリン)

前記調製に際し、メチルエチルケトンを適宜添加した。 【0102】 (実施例1)

- 基板の準備-

縦320mm、横400mmのガラス基板を用意し、シ 20 ランカップリング剤液 $(N-\beta)$ (アミノエチル) γ -アミノプロビルトリメトキシシラン0.3質量%水溶液) に30秒浸漬後、純水に30秒浸漬し110℃下で5分間乾燥した。

【0103】ーカラーフィルタの作製ー

まず、上記より得た感光性転写材料Rから保護フィルムを剥離した後、表出した感光性樹脂層と前記ガラス基板の一方の表面とが接するように配置し、温度130℃、線圧100N/cm、搬送速度1.0m/分の条件にてラミネートし積層体を形成した(積層体形成工程)。

【0104】次に、感光性転写材料Rの仮支持体を熱可塑性樹脂層との界面で剥離、除去した(剥離工程)後、該熱可塑性樹脂層の上方に、所定の露光マスクを介在して超高圧水銀灯を備えるプロキシミティー型露光機を配置し、露光マスクを通してパターン露光(露光量50mJ/cm²)した。このとき、露光マスク表面(熱可塑性樹脂層と対向する面)と熱可塑性樹脂層表面との距離を70μmとした。続いて、シャワー現像機で熱可塑性樹脂層と酸素遮断膜とを除去すると共に、更にシャワー現像機でブラシをかけながらシャワー現像することにより、R層の不要部を現像除去し、残渣除去を行いR画素を得た(露光現像工程)。引き続き、該ガラス基板に対して該R層側から超高圧水銀灯でポスト露光(露光量500mJ/cm²)した後、220℃下で25分間熱処理した(ポストペーク)。

【0105】上記のようにして、ガラス基板上にR画索を形成した後、以下のようにしてガラス基板の表面処理を行った(表面処理工程)。まず、R画素が設けられた側のガラス基板の表面を、UV洗浄機(HMW-615N-4、オーク社製)を用いて下記処理条件にてUV洗 50

浄した。

〔処理条件〕

・ランプ :低圧水銀ランプ(VUV-100/A-

5.3U(7灯))

· 照射距離: 2 5 mm

(照射は、揺動機構により照射ムラを低減して行った。)

·照度 :約13mW/cm²

(照度は、照度計UV-M02 (UV-SN25 25 3 nmピーク; オーク社製) を用い、ガラス基板外周部 において400mmワークより20mm内側を測定した。)

· 照射時間: 4 分間

o ・照射量 :3120mJ/cm²

【0106】UV洗浄後、シランカップリング剤液(N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン0.3質量%水溶液)に30秒浸漬し、純水中に30秒浸漬した後、これを110℃下で5分間乾燥してシランカップリング処理(Sc処理)を行った。上記表面処理により、パターン状に形成されたR画素以外の領域に残った現像残渣は除去され、R画素が設けられていない領域のガラス基板表面には新たにシラノール基を付着させた。この表面処理によるR画素へのダメージの影響はなかった。

【0107】次に、上記より得た感光性転写材料G、

B、Kを順に用い、各色画素の形成後(各色ごとのポストペーク後)に毎回表面処理工程(UV洗浄及びSc処理)を行いながら、前記R画素の形成と同様にして、G画素、B画素、プラックマトリクス(K)を順に形成した。更に、該基板上に、上記より得た感光性転写材料OCの保護フィルムを剥離後、上記同様の条件でガラス基板上に形成されたRGB画素の上からラミネートし、RGB画素の形成と同様に露光、シャワー現像して、ガラス基板を覆う保護層を形成した。引き続き、該ガラス基

板に対して該保護層側から超高圧水銀灯でポスト露光 (露光量500mJ/cm²)した後、220℃下で1 30分間熱処理した(ポストベーク)。以上により、本 発明に係るカラーフィルタを得た。

【0108】上記より得たカラーフィルタは、色濃度等の諸性能に優れており、同様の操作により、100枚のカラーフィルタを作製したが、いずれも剥離時における仮支持体への感光性樹脂層の残存は認められず、色濃度に優れ、曇りがなく鮮明なカラーフィルタを得ることができた。以上のように、各色の画素を形成するごとに、非画素部の基板表面をUV処理し、かつSc処理すること(表面処理工程)により、第二色目以降の感光性樹脂層と基板表面との密着力が十分に確保でき、感光性樹脂層が基板表面に転写される際の、該感光性樹脂層の仮支持体側への残存を十分に抑制することができた。

【0109】(実施例2)実施例1と同様の基板を用意し、上記より得た感光性転写材料Rについて、実施例1と同様の、積層体形成工程、剥離工程、及び露光現像工程を経て、ポストベークを施すことにより、前記ガラス基板上にR画素を形成した。その後、実施例1で行った表面処理工程は施さず、引き続き、上記より得た感光性転写材料Gを用いて、R画素と同様にして、積層体形成工程、剥離工程、及び露光現像工程を経て、ポストベークを施すことにより、前記ガラス基板のR画素非形成部にG画素を形成した。上記のようにして、ガラス基板上に、ポストベークされたR画素及びG画素を形成した後、実施例1と同様の表面処理工程を設け、R画素及びG画素を有しない領域のガラス基板の表面をUV処理し、更にシランカップリング処理した。

【0110】表面処理後の、R,G画素が設けられたガラス基板に対し、上記より得た感光性転写材料B、Kを順に用い、前記R,G画素の形成と同様にして、B画素、ブラックマトリクス(K)を順に形成し、ブラックマトリクスへのポストベーク後に再度UV洗浄とSc処理(表面処理工程)を行った。更に、上記より得た感光性転写材料OCを用いて、実施例1と同様にしてガラス基板を覆う保護層を形成した。以上により、本発明に係

るカラーフィルタを得た。

【0111】得られたカラーフィルタは、色濃度に優れ、曇りがなく鮮明であった。以上のように、二種(二色)の感光性転写材料を用いるごとに一回の表面処理工程(UV処理及びSc処理)を行っても、第二色目以降の感光性樹脂層と基板表面との密着力を十分に保持することができ、剥離工程における仮支持体への感光性樹脂層の残存を防止し、転写を良好に行うことができた。

【0112】(比較例1) 実施例1において、各色の画素形成ごとに行った表面処理工程を設けなかったこと以外、実施例1と同様にして、比較のカラーフィルタを作製した。この場合には、第二色目以降の感光性樹脂層を転写する場合の密着力を十分に保持し得ず、仮支持体側に感光性樹脂層が残ってしまい、良好に転写を行うことはできなかった。その結果、感光性樹脂層の層厚や表面性が損なわれ、色濃度等の賭特性が一定なカラーフィルタを得ることはできなかった。

$\{0113\}$

【発明の効果】本発明によれば、複数の感光性樹脂シー トを用いて同一基板上への転写を繰り返しn色(n≥ 1) からなるカラーフィルタを形成する場合に、感光性 樹脂層が基板表面に転写される際の、該感光性樹脂層の 仮支持体側への残渣を低減でき、各色感光性樹脂層の基 板表面への密着力を向上させることができ、特に第二色 目以降の感光性樹脂層と基板表面との密着力を十分に保 持でき、転写を良好に行い得るカラーフィルタの製造方 法を提供することができる。また、剥離時の仮支持体側 への感光性樹脂層の残存が抑制されるので、現像残渣の 残り易い現像液を用いた場合や、ITO電極やTFT素 30 子等が形成されて基板表面に多くの凹凸を有する基板を 用いた場合、R(赤色)画素→G(緑色)画素→B(青色)画 素→プラックマトリクス(K)→OC(オーバーコート)等 の処理を連続的に行った場合など、特に残渣の残り易い 場合であっても非画素領域の残渣を十分に抑制して、色 **濃度、鮮明性(曇りがない)等の諸機能に優れたカラー** フィルタを得ることができる。